

Zn-Cu二元系合金の硬度におよぼす 微量Mg元素添加の影響

山 田 正 夫
時 沢 貢
松 木 賢 司

Effects of Small Amounts of Mg on the Hardness of Zn-Cu Binary Alloys

Masao Yamada
Mitugu Tokizawa
Kenji Matuki

The effects of small amounts of Mg on the hardness of wrought Zn-Cu alloys have been studied as the function of amounts of deformation by compression and deformation temperatures by hardness test and microscopic observation.

From the results obtained, it was found that an addition of about 0.1—0.3 at % Mg can increase considerably the hardness of a Zn-2.0%Cu alloy and the most suitable content is about 0.1 at %. Every alloys with Mg caused no work softening up to 70% compression, although the alloys without Mg caused such a phenomena at more than 40—50% compression. On the other hand, the alloys with Mg showed a large temperature dependency of the hardness, and that is the hardness decreased very rapidly when the alloys were annealed at the temperatures higher than 90°C. It was also suggested as one of the main characteristics of this alloy that natural age hardening occurs in the alloys when they are cold-worked.

1. 緒 言

前報においてZn—2.0%Cu合金の50%冷間圧延材の硬度におよぼす微量添加元素の影響を、主としてその焼なまし軟化曲線によって調べた。その際0.1~0.2原子%のMgを添加した試料では、その常温における引張り強さが約35kg/cm²もあった。この値は添加しない二元合金の約25kg/cm²に比べて非常に大きな値であり、しかも伸びは34%もあり、かなりの値を示した。しかしこの大きな引張り強さは焼なまし温度とともに急激に低下した。再結晶完了温度とみなされる

200°C以上の温度での急落ははなはだしく、300°C 1時間焼なましで引張り強さ12kg/cm²、伸び約5%、350°C 1時間焼なましで引張り強さ4.5kg/cm²、伸び約0%となった。しかもこの場合はその再結晶粒が異常成長をし、非常に大きく粗大化していることがわかった。しかし200°Cでの焼なましでは、いまだ引張り強さ25.5kg/cm²、伸び46%もあり充分実用性に対する強度を保持していた。

そこでこの強力なZn-Cu合金をより詳細に検討し、以上のような良好な性質が果たしていかなる組成の合金でも、またいかなる加工度でも示されるものかどうか

か、その最適添加量および加工度などを調べた。さらにその合金組織をも観察した。なおこのようなZn—Cu—Mg系合金の機械的性質については従来研究されたものは全くみあたらず、本実験が最初のものであると考えられる。

2. 試料および実験方法

(1) 試料

後述するような組成をもつ Zn—Cu 二元系合金と、これに第3元素を添加した三元系合金の鋳塊を前報と全く同様に底部水冷平型で作製した。すなわち配合量の地金類を真空中で溶解してから、アルゴンガス 6 kg/cm² 加圧下で約 600°C に加熱し 10 分間保持してから 500°C で鋳造凝固せしめたものである。

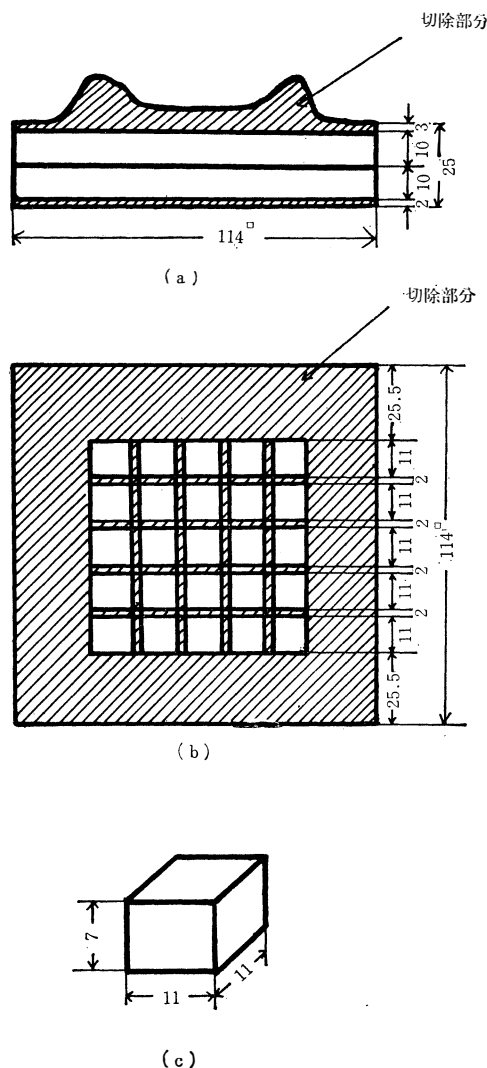
本実験に使用した試料の目標成分は、Zn に 1.5%，2.0% および 2.5% Cu を含有せしめた二元系合金と、Cu を 2.0% と固定してこれに 0.03%，0.06% および 0.12% の Mg 元素の微量を添加した三元系合金の 6 種類とした。それらの試料のそれぞれの記号と分析結果を表—1 に示した。Mg 元素は合金する際中間合金を

表—1 実験に使用した試料の記号と化学分析値

| 記号 | 第3 添加元素 | 化 学 分 析 値 | | | |
|----------------|------------|-----------|-------|-------|-------|
| | | 原 子 % | | 重 量 % | |
| | | Cu | 添加元素 | Cu | 添加元素 |
| M ₁ | Mg | 2.17 | 0.079 | 2.1 | 0.03 |
| M ₂ | | 2.10 | 0.139 | 2.03 | 0.053 |
| M ₃ | | 2.17 | 0.342 | 2.1 | 0.13 |
| C ₁ | な し | 1.56 | — | 1.51 | — |
| C ₂ | | 2.13 | — | 2.06 | — |
| C ₃ | | 2.52 | — | 2.42 | — |

用いた。その中間合金も Zn—1%Mg 合金であるが、酸化消耗を見込んで 1.3% に相当する Mg 量を 99.998% 純度の Zn 地金に配合して目的の中間合金とした。この際 Mg は Zn 箔に包んでからそれをフォスフォライザーで溶湯中に押し込み 15 分間そのまま保持した後よく攪拌してから棒状金型に鋳込んだ。中間合金の作製は普通どおり大気圧下で行なった。このようにして作った中間合金で Mg を添加したが、Cu 成分は前報と全く同じように銅—亜鉛中間合金 (65%Cu) によって添加した。このようにして作られた合金鋳塊の「押湯下」と「端部」数箇所より分析試料を採取したが、その分析結果は表—1 にみられるようにほとんど目標値を示していた。鋳込んだ鋳塊は各成分につき 1 個宛合計 6 個を作製した。

試料の加工は圧縮の方法によったが、圧縮試片の切り出しは図—1 (a) の位置より上側と下側より合計 2 枚



図—1 圧縮試片採取位置(a)(b)および試片寸法(c)

の板を切り出したがその両面は堅フライス盤でごく平滑に仕上げた。つぎにそれらの板より 11mm 平方の立方体を図—1 (b) のように 25 個切り出した。したがって鋳塊 1 個より 50 個の圧縮試片を採取した訳である。前報のマクロ組織観察の結果によればこれら試片採取の位置は均一なマクロ組織範囲内にあることは確実であると思われる。圧縮試片の両端面はグラインダーで軽く研削してからエメリーペーパーで最終仕上げをした。結局試片 1 個の寸法は図—1 (c) のようになった。全部の圧縮試片は 380°C で 2 時間加熱してから炉冷して焼なまし処理を行なった。そのあともう一度エメリ

ーペーパー 6 番で磨いて酸化膜を除去するとともに鏡面に仕上げた380°Cで焼なまし処理をした試料と、鑄放のましまの場合とで、それぞれのビッカース硬さを測定した。その結果を図-2に示した。この際 Zn に Mg を

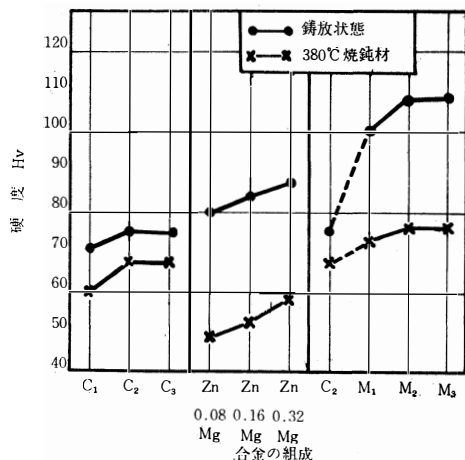


図-2 各種合金材料の鑄放および焼鈍硬度について

0.08, 0.32原子%添加した試料についても測定した。いずれの二元合金試料も焼なましによって軟化しているが、とくにMg添加のものが著しい。ZnにCuとMgの両方含有せしめたM₁, M₂, M₃三元合金では両元素の効果が合成されたような結果を示した。これはMg添加の合金では再結晶粒度の粗大化傾向に原因があると考えられる。

(2) 実験方法

試料の加工には前にも述べたように静的圧縮によったが、圧縮率すなわち加工度その他の条件は前記6種類の各合金について室温100°C, 150°C, 200°Cおよび250°Cの温度でそれぞれ0%, 10%, 30%, 40%, 50%, 70%, の圧縮加工をほどこした。加工したすべての試料は最後に50°, 90°, 120°および200°Cの各温度で1時間焼なましをした。以上のような加工と熱処理をほどこした試料について硬さ測定と組織観察をした。なお圧縮の際にはそれぞれの場合の圧縮変形抵抗を参考のために測定した。

圧縮は30トンのアムスラー型万能試験機にダイス鋼製のダイスを取りつけて行なった。このダイスの圧縮面は研削盤で仕上研削をし十分に平滑(鏡面)に仕上げてある。また室温以上の加工温度で圧縮する場合にはダイスの周囲に取りつけた電気抵抗炉で所定の温度に加熱、保持するが正確を期するため圧縮のつど、表面温度計でダイス温度を測定し±5°C以内に温度範囲を押さえるようにした。

試片の加熱は100°C, 150°C, 200°C加熱は油浴を用い、250°C加熱に対しては塩浴(KNO₃:NaNO₃=55:45の混合浴)を用いた。加工温度に試片を30分間保持してから、ダイスまで手早く移して圧縮するのであるが、予備試験の結果所定の温度より最高10°C高めに加熱しておけば所定の温度になることがわかった。圧縮に際しては、試料の両圧縮面に潤滑剤として黒鉛グリースを充分にかつすばやく塗り、ダイヤルゲージを使用して各加工度にし圧縮、加工後試片は取出して水冷した。歪速度はストレンペーサーで調節し1×10⁻²/秒に一定とした。

硬さ測定は各試片につき2時間以内にビッカース硬度計(荷重5kg)によって測定した。なお24時間および120時間常温放置後の硬さも測定して時効硬化現象の有無をも調べた。

光学顕微鏡組織観察用試料は、圧縮加工した試片の縦断面を普通の方法でバフ研磨した後に下記のような条件で電解腐食を行った。

イ) 電解液……リン酸185cc, エチルアルコール315ccの混合液

ロ) 電極……銅板陰極

ハ) 電流……1.1アンペア

ニ) 電圧……6~8.5ボルト

ホ) 極間距離……50mm

ヘ) 時間……2~3分

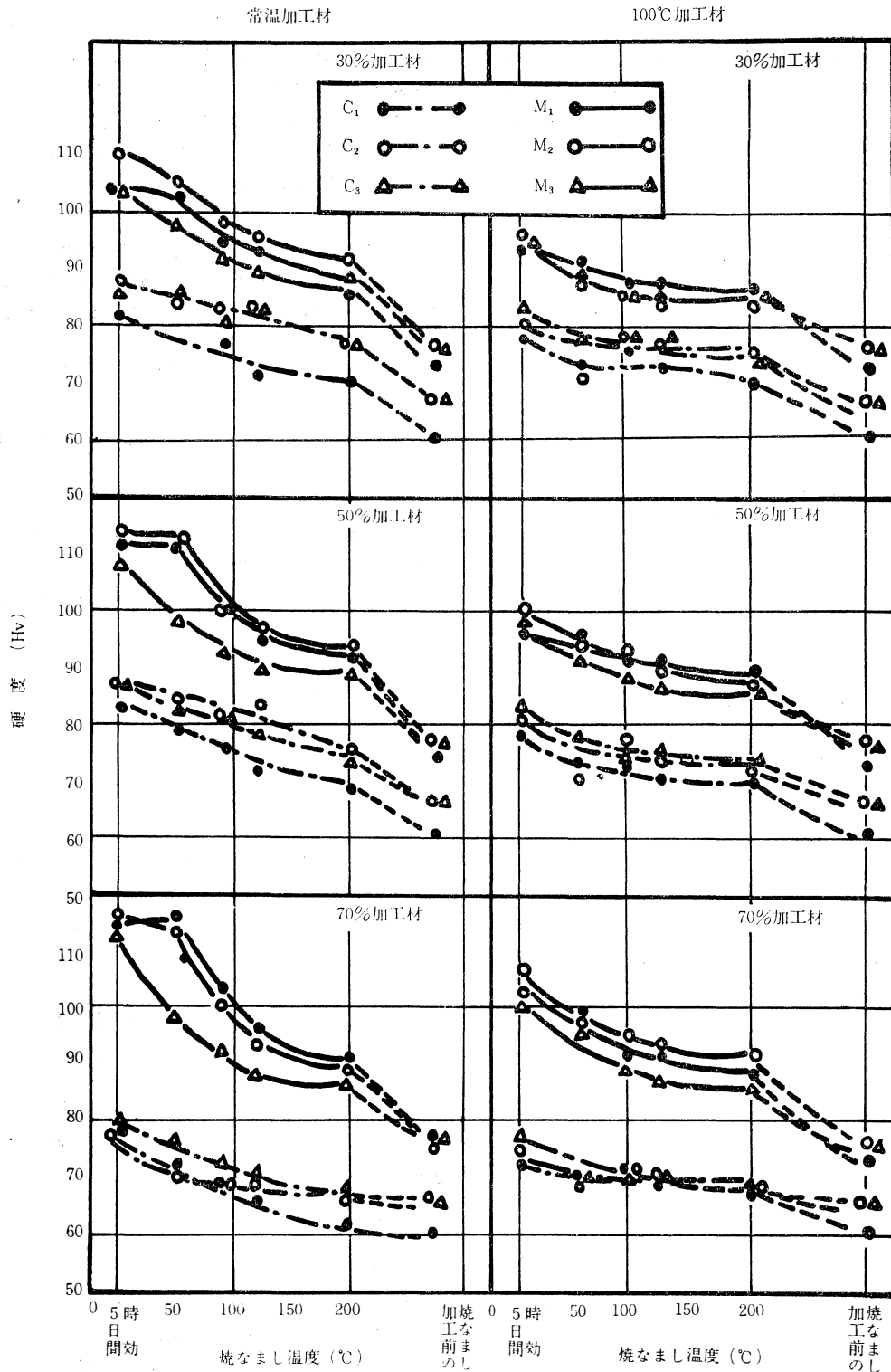
以上の条件は前報までのミクロ組織観察で行なってきたものとまったく同一である。

電子顕微鏡観察は電解腐食した光学顕微鏡試料をもとにして2段階レプリカ法により、クロームシャドーイングをした。なお圧縮の際に参考として各試片の圧縮変形抵抗をも測定したが、それは各加工度の圧縮に要した最大荷重を圧縮後の断面積で割った値をもってその値とした。このようにして変形抵抗—加工度の曲線図を作った。なお常温加工の場合に著しいのであるが、高加工度になるに従って摩擦の影響が大きく現われるので、加工度5%ごとに潤滑を行なって摩擦の影響をできるだけ小さくするようにした。

3. 実験結果

(1) 硬さ測定結果

常温, 100°C, 150°Cおよび200°Cの各温度でいろいろな圧縮率で加工し、それぞれの試料を50°C, 90°C, 120°C, 200°Cの各温度に1時間加熱して焼なましした全試料のビッカース硬さ測定値を次のようないろいろな観点より分類してまとめた。



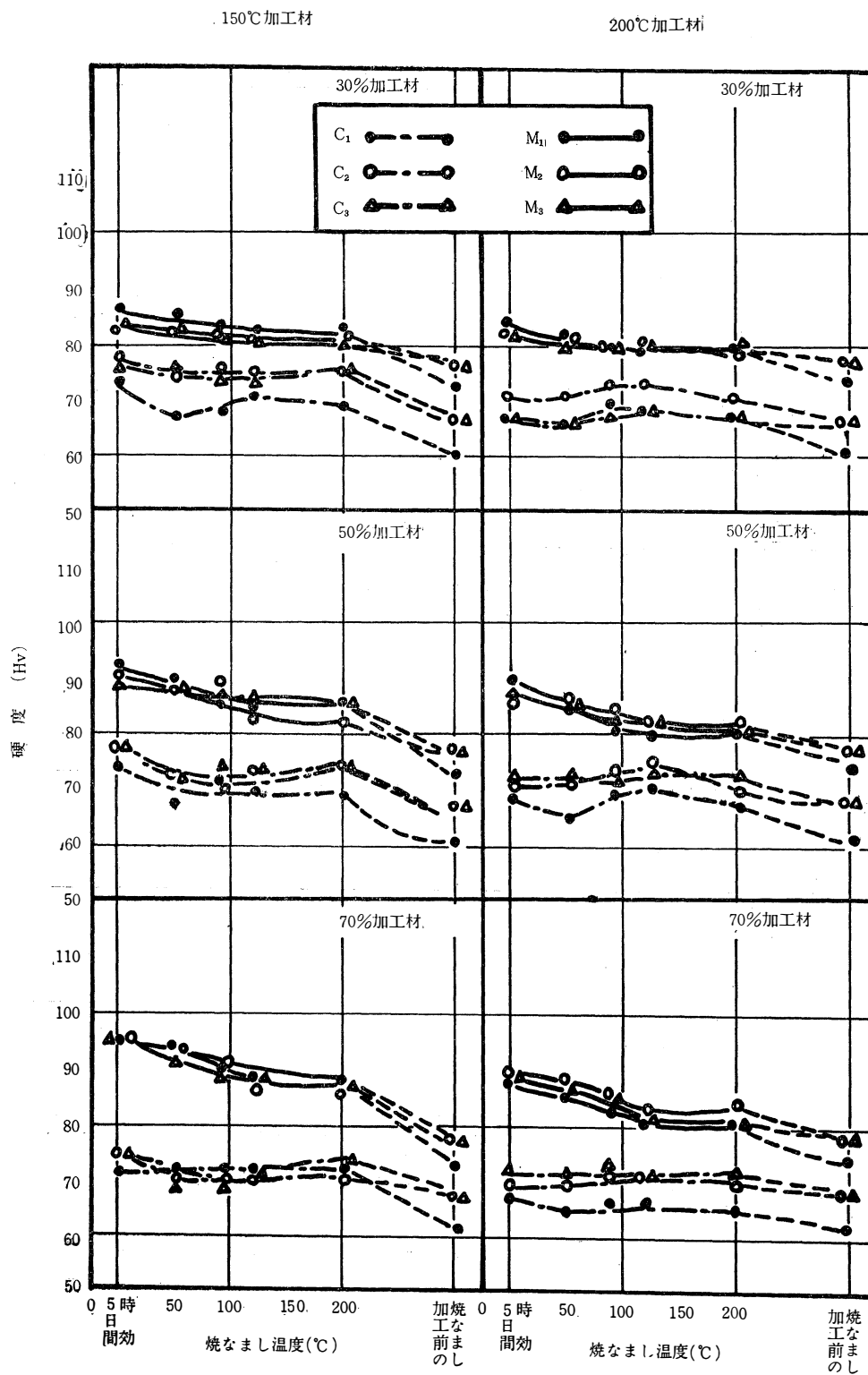
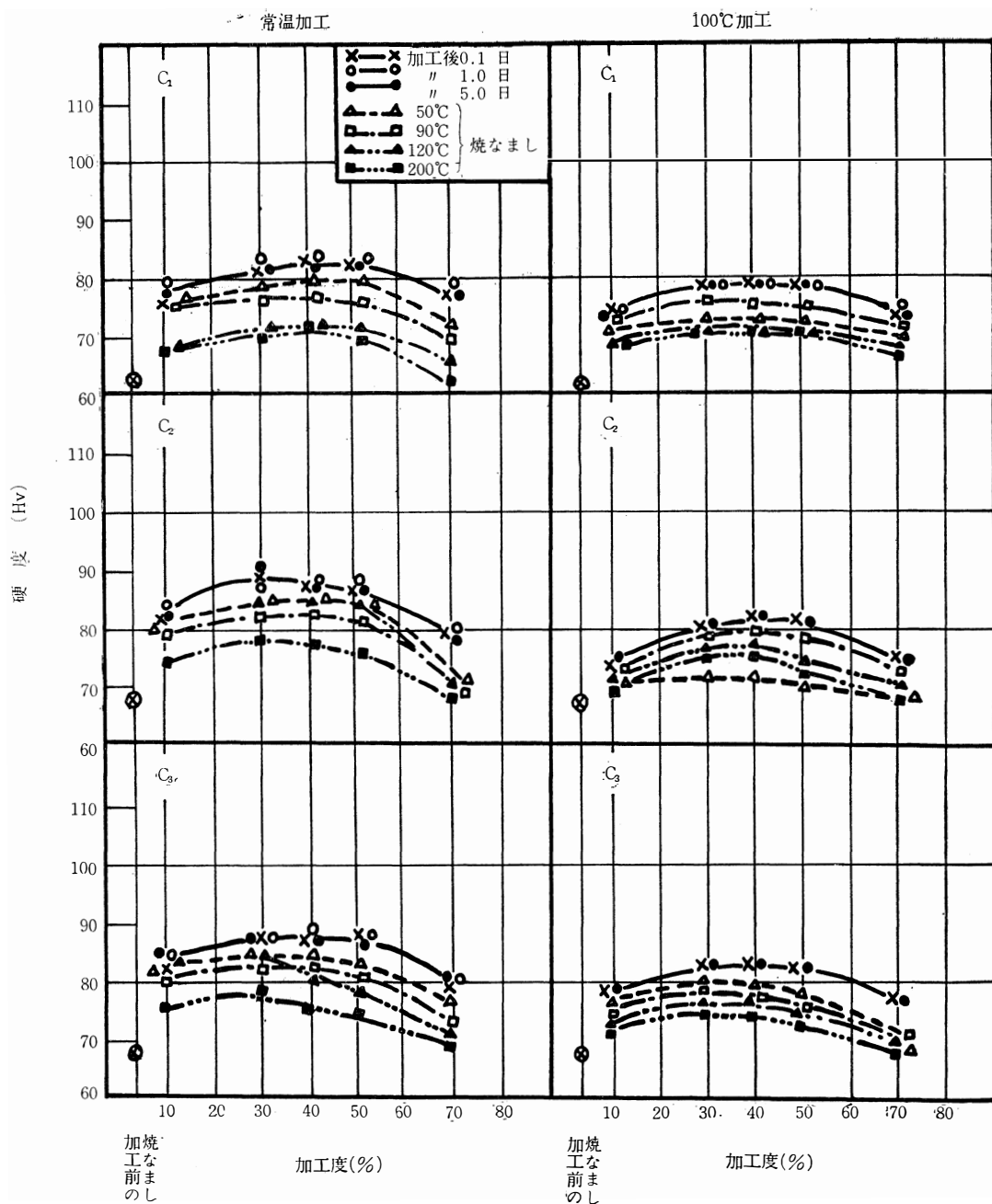


図-4 C(Zn—Cu)合金およびM(Zn—Cu—Mg)合金の焼なまし軟化曲線—150℃および200℃で加工した場合



図—5 C合金の加工度とビッカース硬さとの関係—常温および100°Cで加工した場合—

(4) 焼なまし軟化曲線について

結果を図—3および図—4に示した。あとで述べるようにMg添加の合金では時効硬化の現象がみられたので圧縮加工のままの試料は5日間常温に時効せしめた後の硬さである。また意味が多少違うのであるが

圧縮加工する前の鋳造材の硬さ、すなわち380°Cで2時間加熱のあと炉冷した測定値をすべての試料について、曲線の右端に丸で囲み、200°Cの焼なまし温度の測定値と点線で結んだ。常温で50%加工したC₂曲線とM₁およびM₂曲線は、前報で50%冷間圧延

によって得られたピッカース硬さによる焼もどし軟化曲線とその曲線の形がほとんど等しい。すなわち圧縮材で行なった本実験の場合もそのまま圧延材に適用できると考えられる。

図—3を通覧してわかることはやはり前報の結果と同じく、Mgを添加した三元合金の方が全般的にその硬さは高く微量添加の効果を示す。とくに常温で加工したものでその加工度の高い場合に明らかで、その場合Mg添加量の多いM₃試料では他のM₁およびM₂合金よりもかえって軟い。すなわちMgは約0.1原子%程度の添加量をもっともその強度におよぼす効果は大きく、0.3原子%程度ではかえって逆の効果になる。なおCuの添加量はC合金の軟化曲線よりもわかるようにやはり約2.0原子%のC₂の合金で大きく、それ以上の添加によってもそれほど強度は大きくならないということもわかる。各加工度の試料ともMg添加の三元合金は200°C焼なましでピッカース硬さ約90程度に落ち着いてくるが、ただ常温より50°Cの焼なまし温度の低温側の試料は加工度とともにその硬さを増加した。このことはMgを含有していない二元合金のC合金では逆で70%加工材ではむしろ加工軟化を示した。

以上の傾向は同図の100°C加工の場合にもあてはまる。ただやはり加工温度が高いために焼なまし温度の低温側では硬度が低い。しかしMgを添加しないC合金では常温加工の場合とほとんどその軟化曲線の傾向と硬度値とは変っていない。

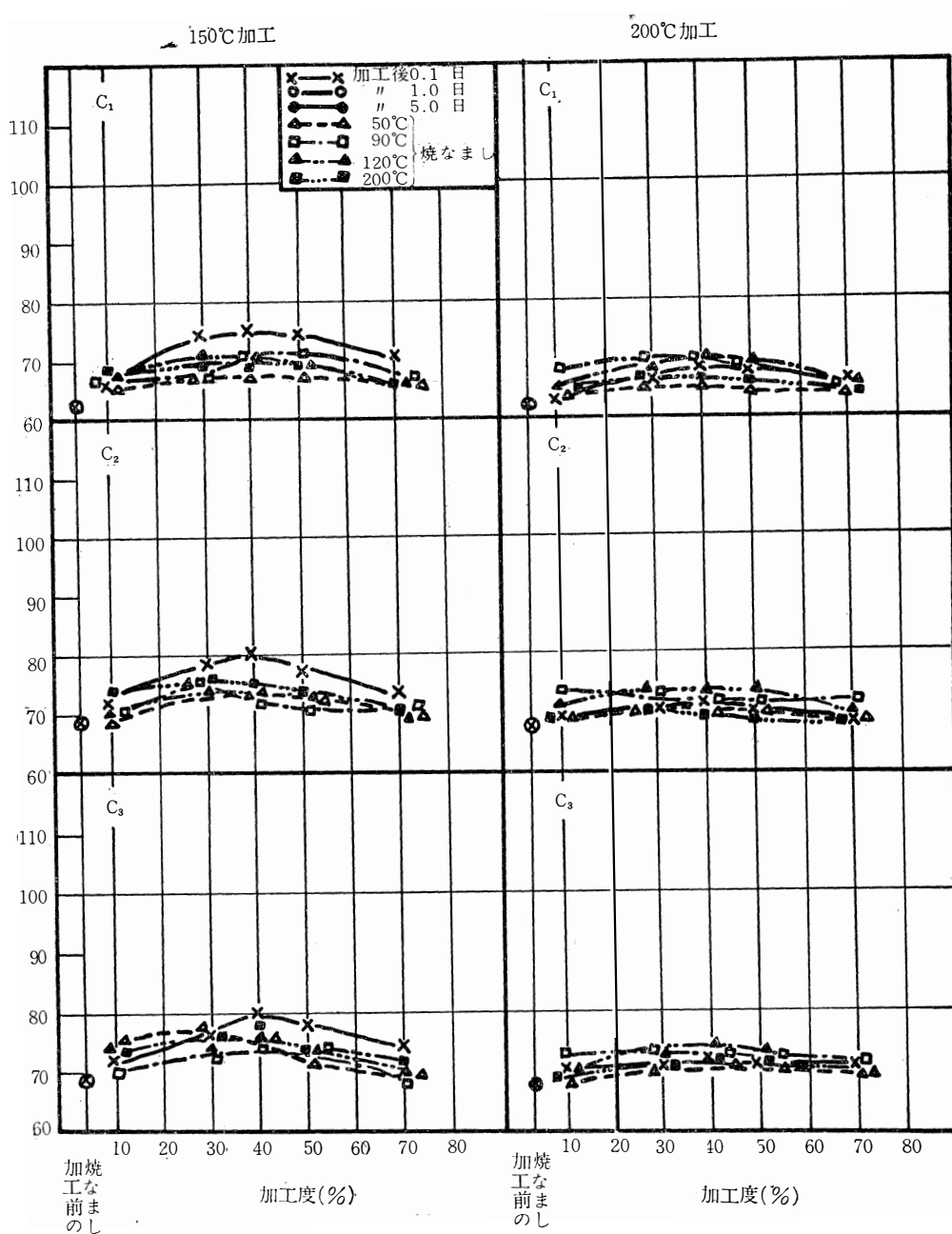
図—4に150°Cおよび200°Cで加工した試料の焼なまし軟化曲線であるがやはり加工温度の上昇とともにその低温側の硬度値は低くなったが150°Cと200°Cとではそれほど大きな相違はない。この場合もMg添加のM合金と添加しないC合金との硬度差はやはりある程度存在するが、Mg含有量による差は全くなってしまふ。このような高温加工においてもM合金では加工硬化（200°C加工では明瞭ではない）を示すがC合金ではやはり多少の加工軟化を伴っている。そのためにその焼なまし軟化曲線はほとんど温度軸に平行かあるいは微少ではあるが低温焼なまし硬化の傾向を示した。前報の実験結果によればこれらの合金系では200°Cが再結晶完了温度であった。再結晶開始温度は約120°Cであったので150°Cおよび200°C加工はその中間の温度の加工ということである。普通一般にZn合金では150°C以上での加工を熱間加工と称し、それ以下の温度での加工を冷間加工と称している。

(ロ) 加工度と硬さの関係について

前項での焼なまし軟化曲線について調べた70%までの加工度で、M合金は加工硬化傾向を示すにもかかわらずC合金では逆に加工軟化の傾向をもつことを示唆した。この傾向をより明瞭にするために各合金の加工度と硬度値の関係を図示したのが図—5、図—6、図—7、図—8である。図—5と図—6はC合金についてまた図—7と図—8はM合金について図示したものである。

図—5よりわかることはMgを添加しない合金で、焼なまさない試料ではいずれもだいたい50%加工度までは加工硬化するが70%加工度のものでは軟化する。すなわち加工軟化の現象がみられる。これらの各試料を焼なましていくと焼なまし温度が高くなるにしたがって硬さは低下するが、このことは前項でも明らかであった。ただこの場合加工軟化を示す加工度が、低い方に移動する傾向をもち、この傾向はCuが2.5原子%含有するC₃の合金で著しく、たとえば加工後120°Cおよび200°Cで焼なましたものでは30%加工度から加工軟化を示すようである。また100°C加工の場合では全体的に硬度値は低下しているが加工軟化の傾向を知ることができ70%加工度で明らかに軟化している。しかしこの場合加工後200°Cで焼なました硬度値そのものは常温加工の場合とそれほど違いはない。図—5でとくに強調したいことは、加工後常温に120時間（5日間）まで放置してもその硬度値が全く変わらないことである。すなわち従来の文献でもいわれていたようにZn—Cu二元系合金には時効硬化現象が全くみられないことである。いずれにしても加工後焼なました場合には全く平行的に軟化するのみである。またC₁合金ではその硬さの絶対値は多少低いがC₂とC₃合金ではほとんど等しい値を示している。ところが図—6に示すように加工温度を高めると150°C加工のものではすこし加工軟化の傾向が認められ、焼なまし処理をしないものでは50%および70%加工度より軟化の傾向が認められる。しかしこれを焼なまし処理すると多少の硬さの低下はあるがほとんど軟化が認められなくなっている。200°Cの加工ではさらにこの傾向ははなはだしくC₁、C₂、C₃各合金とも加工度に関係なく横軸に平行となってくる。200°Cが再結晶完了温度であるとすればこのことは当然のことかも知れないが、結局最終的にはすべて図示してある加工前の焼なまし材の硬さに移行してゆくようである。

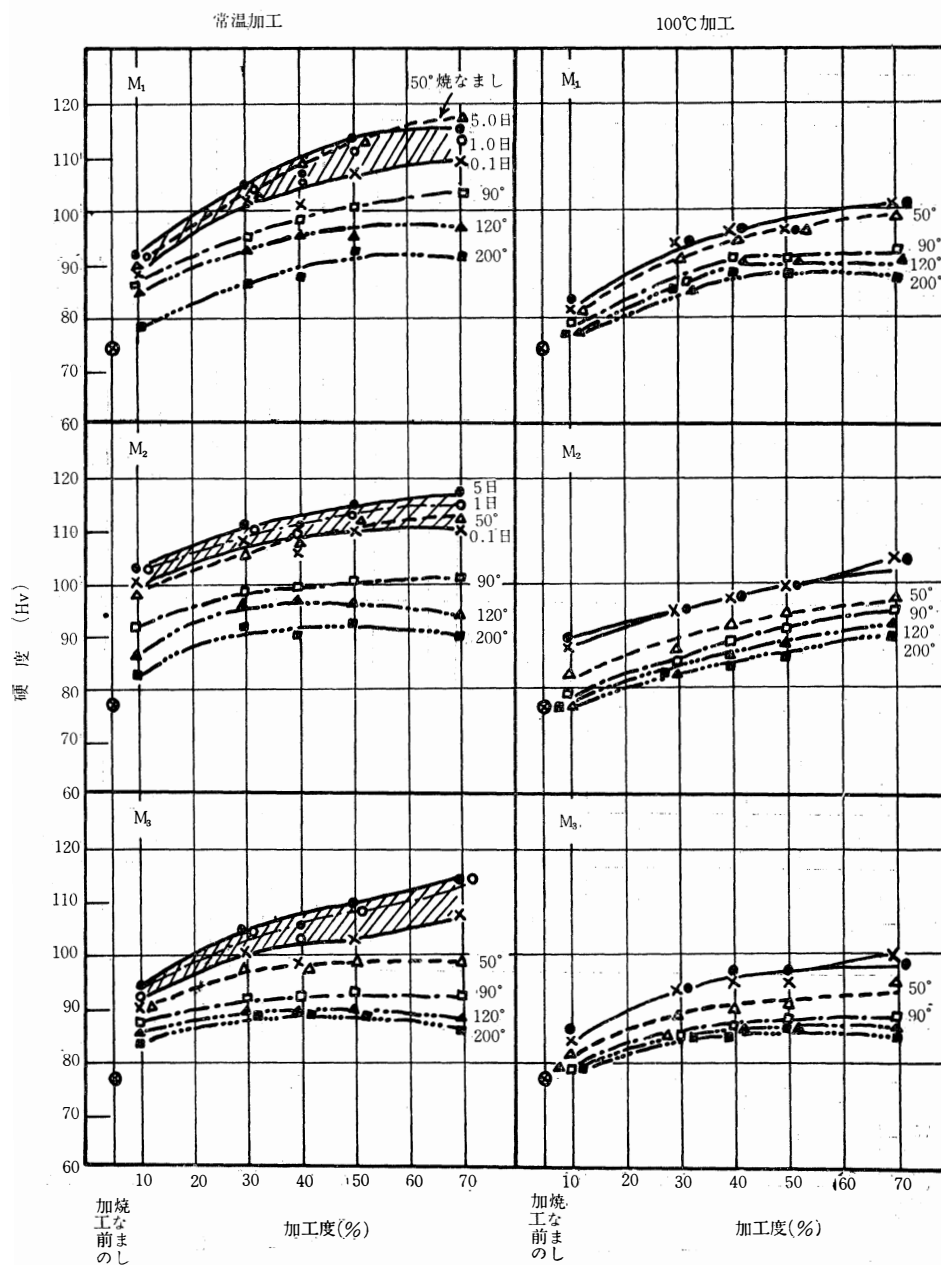
つぎにMgの微量を添加したM合金の場合である



図—6 C合金の加工度とピッカース硬さとの関係—150°Cおよび200°Cで加工した場合—

がまず図—7に示すように明らかにC合金とは異な
って、いわゆる加工軟化の現象がみられなくなる。
すなわち常温加工の試料ではいずれも70%までは加
工度とともに加工硬化を示し、その硬度値はM₂合
金が最も高い。焼なましによってもその傾向は変ら

ず平行的に硬度は低下する。しかしM₂合金とM₃合
金の高温度での焼なまし、すなわち120°Cと200°C焼
なまし曲線ではやや加工軟化の傾向を示している。
しかしC合金ほど大きなものではない。いずれにし
ろ焼なまし温度による硬さの低下はC合金に比較し



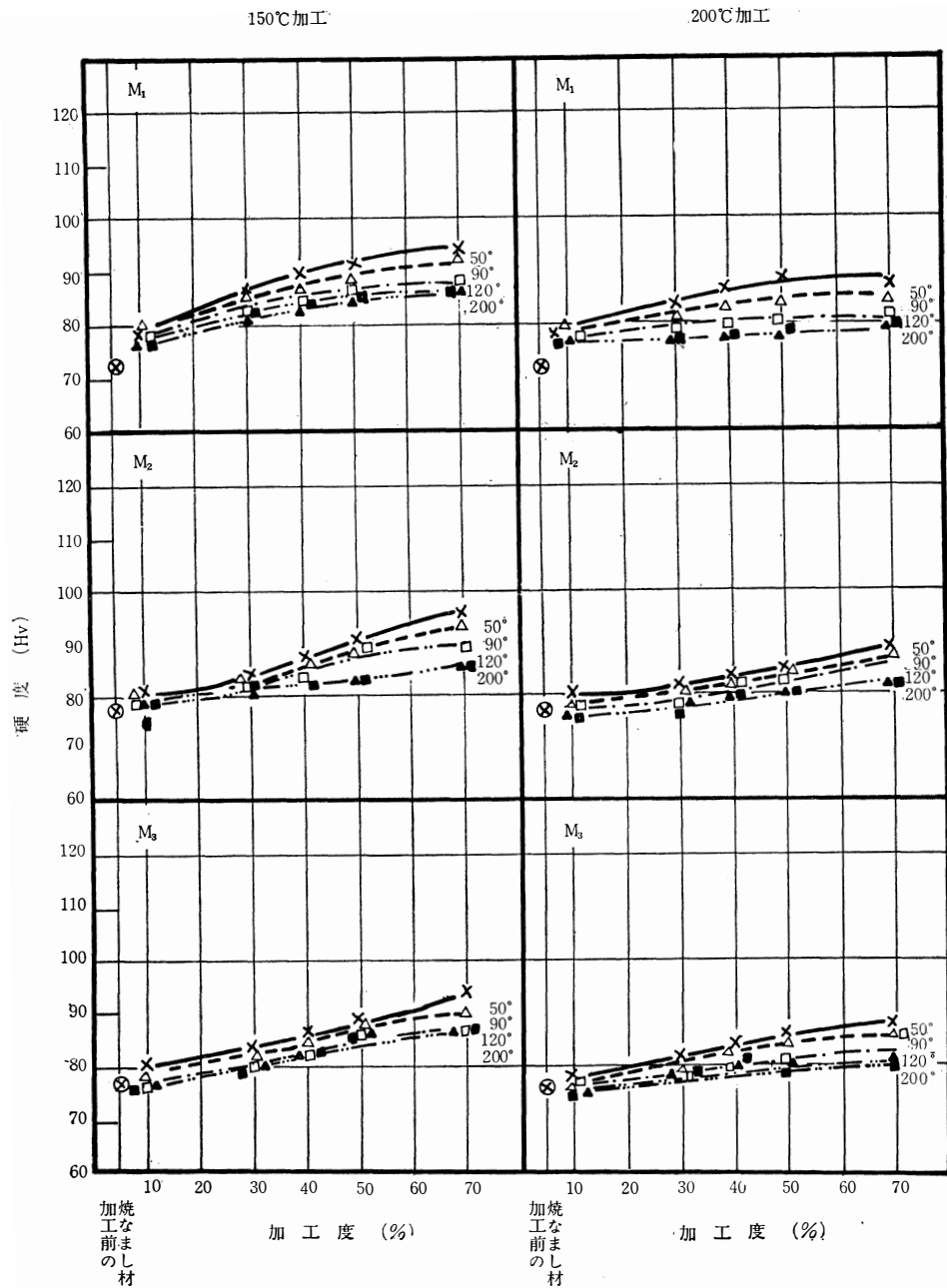
図一七 M合金の加工度とビッカース硬さとの関係—常温および100°Cで加工した場合—

てやはり大きいようである。

この場合とくに注目すべき現象として室温放置による時効硬化性のあることで図示の斜線を施した部分が、加工後の硬化部分である。加工度の大きいもののほど硬化量は大きい。70%加工度のものでは1日間室温に放置することによりいずれのMg添加量の

ものもビッカース硬さで約10位の硬化を生じその後5日間までの放置ではそれ程大きな硬化はない。

100°Cの温度で加工した試料の場合は、同図左側の図でみられるように、当然硬度値は全般的に低下する。しかし加工軟化の現象はみられない。焼なまし処理によって当然硬度値は低下するが、常温加工

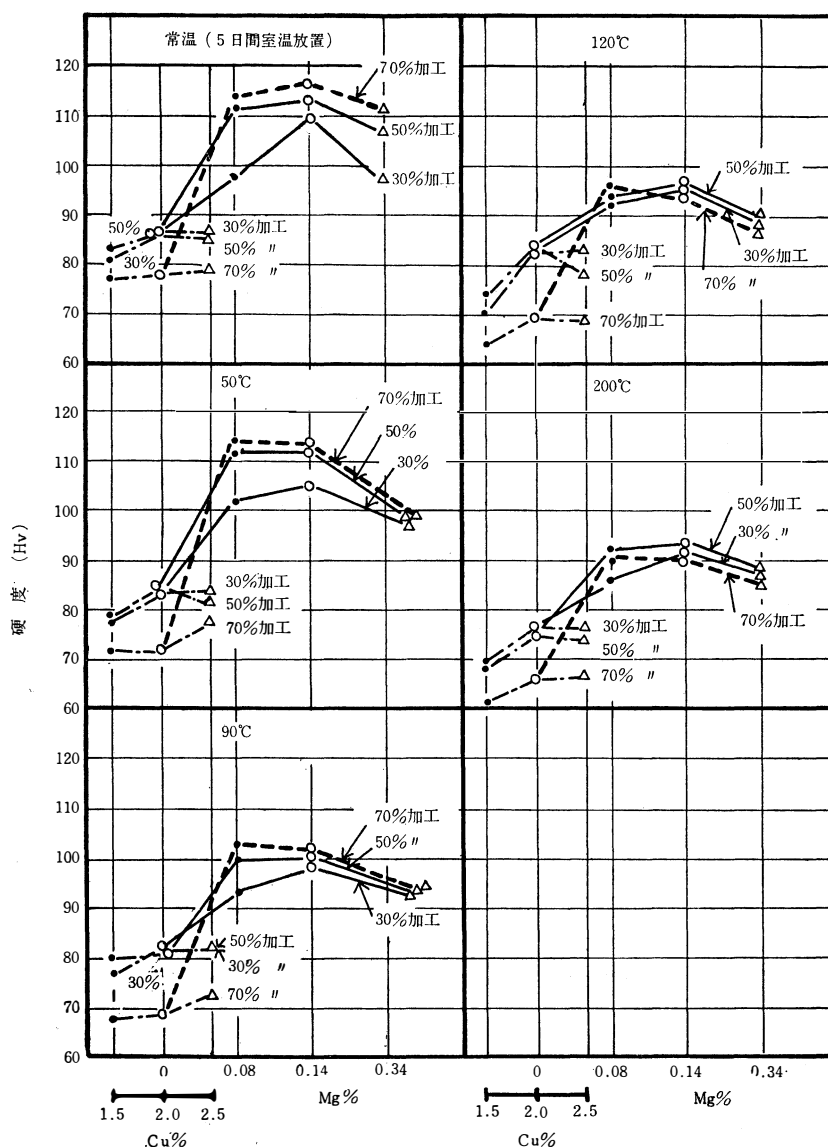


図—8 M合金の加工度とビッカース硬さとの関係—150°Cおよび200°Cで加工した場合—

の場合ほどではない。もちろんこの試料は加工時にすでに100°Cに加熱されているため圧縮のままの試片のビッカース硬さが、右側の図の90°C焼なましの曲線に近いのは当然のことかも知れない。

したしながらこの場合は図示のように室温に5日間放置しても時効硬化現象は示さなかった。

図—8に示すように加工温度が高くなるにつれ、いずれの合金もその硬度値は全般的に低下し、焼なましによる硬度低下はそれほど大きくはない。しかしC合金の場合と異なりやはり加工硬化の傾向は認められ加工のままの曲線では横軸に平行になることはない。しかもこれらの曲線の焼なましによる硬度



図一10 各Zn合金の添加量と常温加工材のビッカース硬さとの関係

は、添加しない二元合金（C合金）の場合と同じく加工軟化の現象がみられる。

いずれにしても強力な加工用Zn合金としてはCuは2.0%とし、これに0.1~0.15原子%のMgの微量を添加して、常温で50~70%の加工を施すことが望ましく、なるべく100℃以上の加熱をさける。そのようにすればビッカース硬さ約110程度のきわめて強力なZn合金を得ることができると考えられる。

(2) 光学顕微鏡による組織観察

Hansen の状態図によればZn—CuおよびZn—Mgの各二元系状態図のZn側は図一11に示されるようであって、Zn中へのCuの溶解度は表一2に示すとおりとなる。Zn—Cu—Mg三元系平衡状態図は著者らの研究以外ほとんど調べられておらない。本実験に使用した範囲内程度の微量のMg添加の部分には三元金属間化合物相には関係のないことを著者の別の研究ですでに明らかにしている。Zn中への

値はいずれも加工前の焼なまし材のそれに近ずいて行くようである。

(イ) 加工温度と硬さの関係について

図-9にZn合金の加工温度と、そのときのピッカース硬さとの関係を図示してみた。すなわち焼なましせず、加工のままの状態での硬さを測定してみたわけである。この場合は250°Cで圧縮加工した値も示しており、さらにそれぞれの合金の加工前の380°C焼なまし材の測定値も横軸右端に示した。この図でみれば加工温度とともにその硬さは低下し焼なまし軟化曲線と類似の曲線群が得られた。しかしその傾きはMg添加のM合金の方が大きく50%加工材までのものでは150°Cで屈曲点がみられるようである。Cu合金ではやはりCu2.0%含有のものと2.5%含有のものではその値はまったく一致しているが1.5%含有のものでは全体的に硬さは低い。しかしこの図でみればMg含有量による相違というものはほとんどみられない。

(ニ) 添加元素量と硬さの関係について

今までみてきた各添加元素の添加量の関係をより明瞭

にするために常温加工材について硬さとの関係を調べてみた。その結果は図-10に示すとおりであって、各焼なまし温度別に、横軸にはCu%とMg%をとった。Mg元素はCu2%の試料にのみ添加されている。

まずZn-Cu合金の場合であるが、加工軟化を示すために70%加工の試片ではやや例外的なものもあるが、加工度30および50%のものでみれば

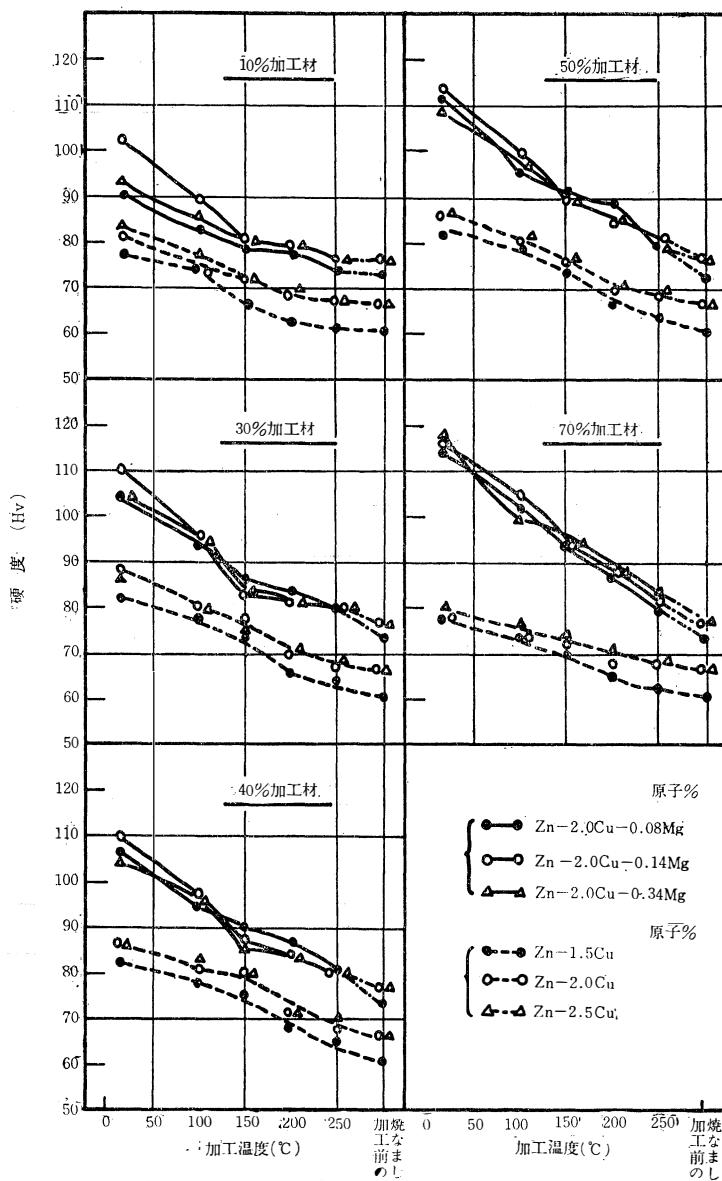
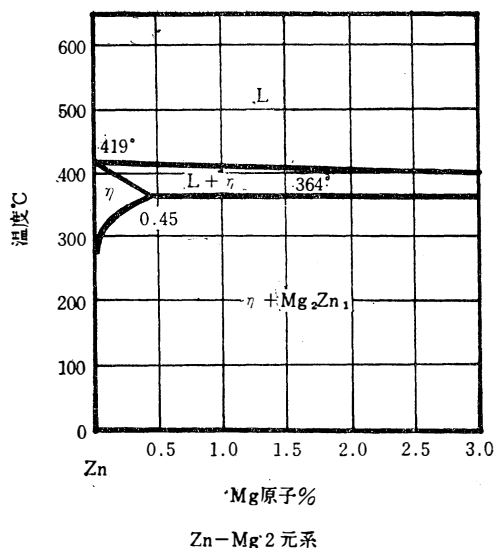
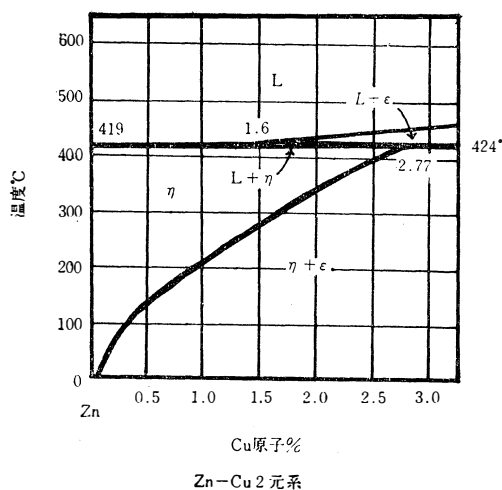


図-9 各Zn合金の加工温度と、そのときのピッカース硬さとの関係図

Cu量は2.0%でそのピッカース硬さは飽和していることがわかる。

この2%Cu合金にさらにMgを添加した場合その硬度は急激に上昇し、その硬度値は0.14原子%のMg添加で大体最高値に達しそれ以上のMgの添加ではかえって硬さが低下することがわかる。この関係は試料の焼なましによっても、ほとんど変わらないがただ120°Cおよび200°Cで焼なましした試料の場合に

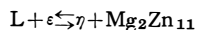


図—11 Zn—CuおよびZn—Mg二元系平衡状態図 (Zn側)

表—2 Zn中に固溶するCuおよびMgの溶解度 (原子%)

| 温度°C | Cu溶解度% | 温度°C | Mg溶解度% |
|------|--------|------|-----------|
| 424 | 2.77 | 364 | 0.43~0.45 |
| 400 | 2.56 | 350 | 0.32 |
| 300 | 1.69 | 325 | 0.13 |
| 200 | 0.92 | 300 | 0.05 |
| 100 | 0.31 | 200 | 0.02 |

Cuの溶解度は表—2に示したように比較的多いのであるが室温では0.3%以下となるし、Mgでは364°Cで最大0.45%固溶するも300°Cでは0.05%となりそれ以下の低温ではほとんど固溶しないことがわかっている。結局予想される組織としては、初晶のε相と2次析出するε相および Mg_2Zn_{11} 相が考えられる。なお著者のZn—Cu—Mg系状態図の研究でも知られているように、367°Cの温度では次の包共晶反応面をもっている。すなわち



である。また本実験のM合金の場合添加したMgが原子%で0.079, 0.139および0.342%ときわめて微量であるので Mg_2Zn_{11} 相が存在してもきわめて少量であり、主として $\eta + \epsilon$ 二相領域に存在すると考えられる。

室温で圧縮加工し、室温で48時間時効したCおよびM合金の顕微鏡組織を観察したが、その結果の例を写真—1に示した。

まず10%までの加工では、いずれの合金もただ基地

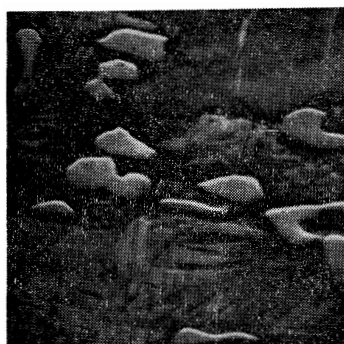
粒内に多少双晶がみつめられるのみで、写真の M_2 合金と類似の組織であった。すなわち基地のη相内に初晶ε相が存在するのみである。しかしMgの微量を添加した合金とくに M_2 と M_3 合金の場合に顕微であったが、この大きく細長い白色の初晶ε相に付着してやや黄色をおび角びった Mg_2Zn_{11} 相の存在が認められた。これは前述のごとく包共晶反応によって生成されたものと考えられるが添加Mg量が少いために初晶ε相に付着した形をとったものと考えられる。もちろん基地に単独に存在するものもみられる。またこの金属間化合物相は前報の表—1にも示したごとく立方晶系に属しきわめて硬脆であると考えられる。

加工度がさらに30%, 50%と増加するにつれて変形組織は、より明瞭になってくる。写真—1に50%加工のものを示した。すなわち初晶ε相は圧縮方向に直角にならんでくるが、C合金もM合金も外観的にはあまり違ってはいない。M合金ではやはり Mg_2Zn_{11} の化合物相がみられ、それはMg量の多い M_2 と M_3 合金で明瞭であった。Mg量が0.08原子%の M_1 合金では、この薄い黄色の化合物相はよくみられなかった。しかし後述するように電顕観察ではその存在が確認されたので、微細なこの化合物相の存在することは確かなことであろう。前項の硬さ測定でも明らかなようにMg微量添加では硬度は急増した。すなわち C_2 合金の50%加工した試片のビッカース硬さは87であったが M_1 合金の50%加工試片のそれは112であった。 M_2 合金および M_3 合金ではそれぞれビッカース硬さは114および

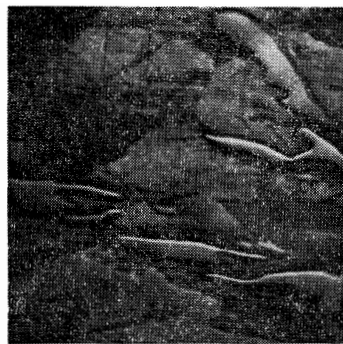
107であって、0.14 原子%の Mg を添加した M_2 合金の硬さが最高を示す。0.34 原子% Mg を添加した M_3 合金ともなると M_1 合金よりも軟化している。しかし組織的には M_2 と M_3 合金にはウィドマンステッテン的な棒状析出物ならびにラメラーな組織がみられこのような組織は M_2 合金の70%加工材にも明瞭に出ており、とくに塑性流れ線のない場所でみられた。 M_3 合金でもみられたがそれほど多くは出なかった。従来このような特殊組織（ウィドマンステッテン的とラメラー的な組織）は圧延材でもみられなかったものである。しかしながらこれらの相そのものの存在がM合金



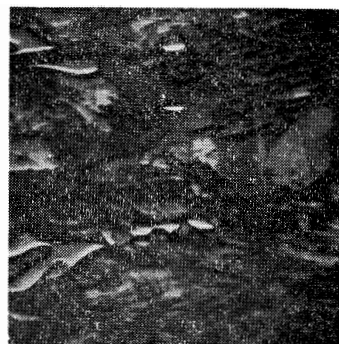
M_2 10%加工 $\times 400$



C_2 50%加工 $\times 400$



M_1 50%加工 $\times 400$



M_2 50%加工 $\times 400$



C_2 70%加工 $\times 400$



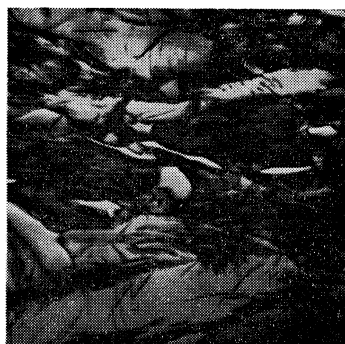
M_1 70%加工 $\times 400$



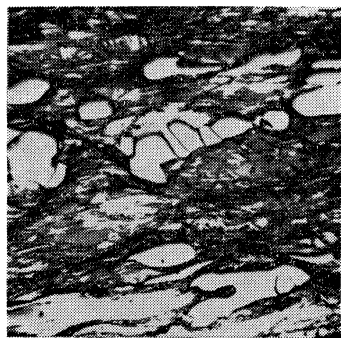
M_2 70%加工 $\times 400$

写真一 常温で圧縮加工し、そのまま48時間時効したCおよびM合金の顕微鏡組織

の強化にそれほど効果があるとは考えられなく、やはり基地の η 相に固溶したMg原子そのものに原因を求めるべきであろう。それはMg添加量の多いM₃合金ではかえってM₁合金より軟化していることから明らかである。70%加工の試料の場合では、たとえばC合金であるが加工軟化をしたものの組織を写真-1に示す。特別に変った組織は現れていない。たんに初晶 ϵ 相が細長になり塑性流れ線が多くなったにすぎない。つぎにM合金の70%加工試料の組織であるが、やはり50%のものよりたんにその塑性流れ線が多く、初晶 ϵ 相がより細長になったにすぎない。しかしM₂と



M₃ 50%加工 $\times 400$



M₃ 70%加工 $\times 400$

M₃合金には前にも述べた黄色色のMg₂Zn₁₁と考えられる相の存在が認められた。なお塑性流れ線に垂直な方向にやはり双晶が認められM₂合金には白色のとくに大きい双晶も観察された。いずれにしてもM合金の70%加工の試料では加工軟化は認められず、M₂合金は最高のピッカース硬さを示す合金である。

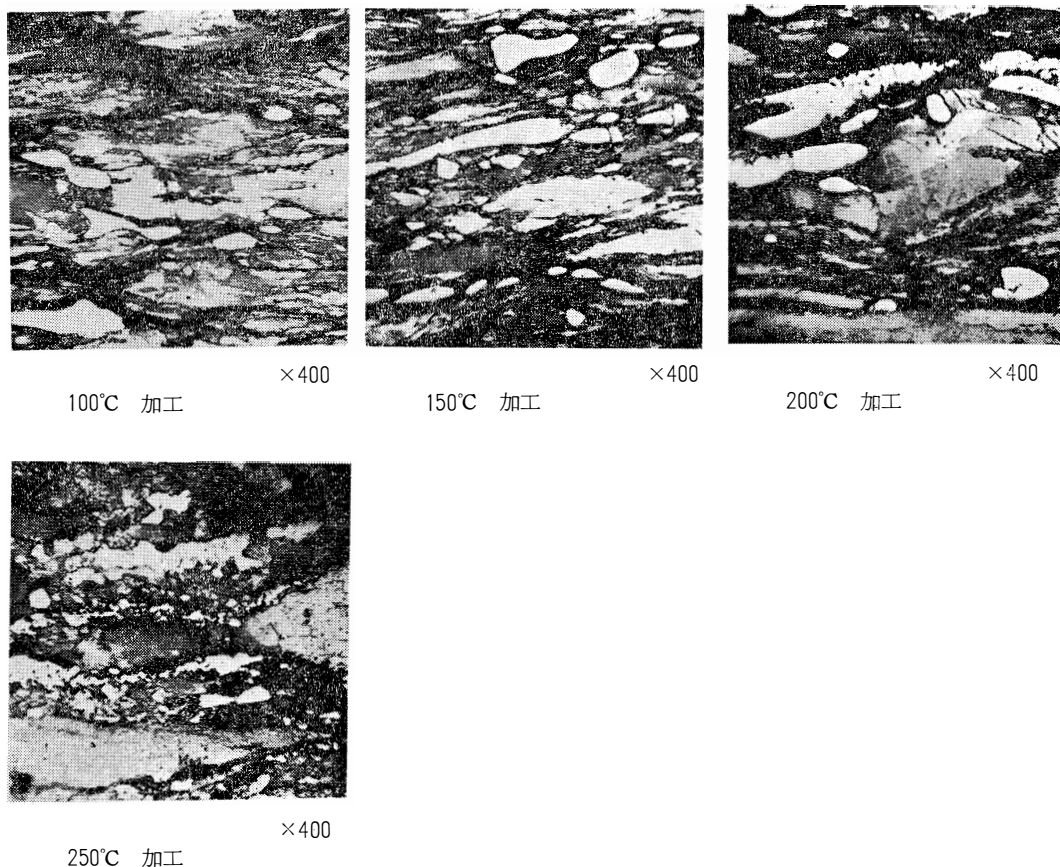
なおM合金では硬脆なMg₂Zn₁₁相が散在しておりとくにその状態はM₃合金のものに明瞭である。加工温度を上げた場合の組織観察も行ったが、もっとも明瞭なM₂合金について70%加工した組織例を写真-2に示した。150°C位の加工温度より初晶 ϵ 相の周囲が崩れはじめ、200°Cの加工温度ではそれが割れ状に内部にまで入り込み、250°Cの加工温度にもなるとボロボロに崩壊し再固溶して行く状態が認められた。しかしMg₂Zn₁₁相の角ばった化合物相はこの温度においても依然として変化はなく、そのままの状態で散在していた。なお加工温度を上げた場合にはウィドマンステッテン的な特別相はみられず、またラメラ的な特別相も100°C加工のものでも、ほとんど観察されなかった。なお加工温度とともにピッカース硬さは急落し、200°C加工のM₂合金のそれは85であった。

250°C加工の組織には再結晶粒が明らかに観察される。

(3) 電子顕微鏡による組織観察

前項の光学顕微鏡による組織観察の結果では、結局Zn-2.0%Cu合金に0.1~0.2原子%の微量のMgを添加することによる強度の増加に対応する変化が適確に把握することができず、たんに硬脆なMg₂Zn₁₁相の存在を確かめ、むしろこれがより多く存在する合金M₃ではかえって軟化の傾向をもつことを知った。それでむしろ基地の η 相の微細な相様を知る必要を感じたので、2段レプリカ法による電子顕微鏡観察を行なった。観察した試料はすべて50%常温で圧縮加工したC₂、M₁、M₂、M₃合金でその結果を写真-3に示した。倍率はすべて原版で2000倍のものを2.0倍に引き伸ばしたものである。

まずMgを添加しないC₂合金であるが、写真-3(a)で明らかにように基地一面に約0.01~0.1 μ 程度の微細な析出 ϵ 相が観察された。とくにもとの結晶粒界と思われるところには連続した約0.2 μ 程度の ϵ 析出相がみられる。これは析出型硬化粒子としては大き過ぎるように考えられる。このC₂合金に0.08原子%のMgを添加したM₁合金の組織は写真-3(b)に示すとおりであって結晶粒はより微細化され、やはりもとの結晶粒界とか変形領域に微細な析出相がみられる。こ



写真—2 各温度で70%圧縮加工したM₂合金の顕微鏡組織

の場合の析出相はε相の他にMg₂Zn₁₁相に関連した析出相も考えられるはずであるが、電顕観察でもその区別は不可能であった。しかし明らかにそれらの析出量は少くなっている。すなわちMgの添加により析出が抑制されたと考えられる。なお光学顕微鏡ではあまりその存在がよく、観察されなかった立方晶系Mg₂Zn₁₁相が写真左上方にみられる。この試料のビッカース硬さは112であった。

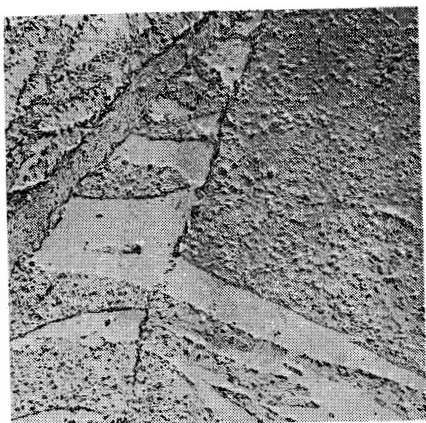
0.14原子%と、さらに多くのMg原子を含有したM₂合金の組織は写真3—(c)に示すとおりであって、だいたいにおいて(b)と同じ組織が観察されるがやや析出相の量は多くなっている。この合金のビッカース硬さは114であった。なお光学顕微鏡でラメラ-的な特殊な相と言っていたものも観察したが写真3—(c)に示す。この組織の存在する場所は変形されていなかったが、電子顕微鏡的に拡大してもやはり変形されてい

い。しかし微細析出相は同じく存在していた。

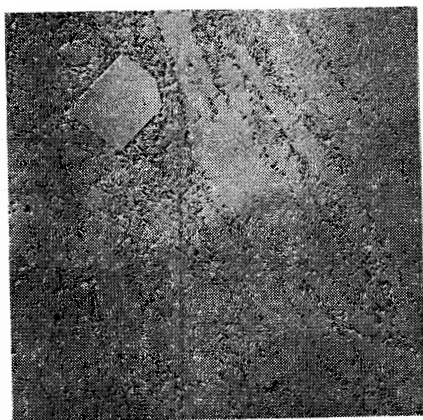
0.3原子%とさらに含有Mg量を増加したM₃合金の組織は写真—(d)に示した。微細析出相はさらに大きくなっているが、しかしそれでもC₂合金の写真3—(a)とはやや趣きが異なっており、やはりMg原子の析出相抑制の効果が作用していると考えられる。ビッカース硬さは107であった。

(4) 圧縮変形抵抗の測定

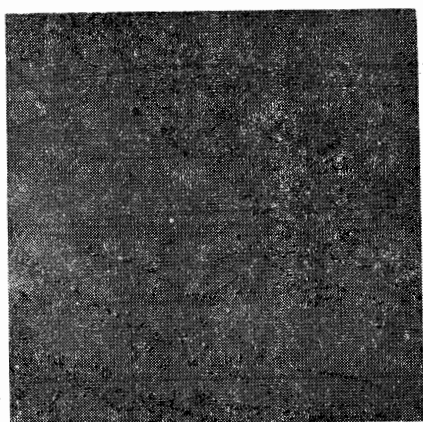
図—12にC合金の各加工度、加工温度における圧縮変形抵抗の変化を示した。変形抵抗に対するCu量の影響はあまりみられない。しかし加工温度の上昇とともに変形抵抗は著しく低下することがわかる。また常温加工では加工硬化の傾向を示している。ビッカース硬さ測定の場合は圧縮加工後ある時間を経過していたためか、C合金は常温加工の場合でも70%加工で加工軟化を示したが、圧縮変形抵抗値では加工軟化はみら



(a)



(b)



(c)



(c')



(d)

写真-3 常温で圧縮加工(50%)をし48時間時効したCおよびM合金の電子顕微鏡組織($2 \times 2,000$ 倍)

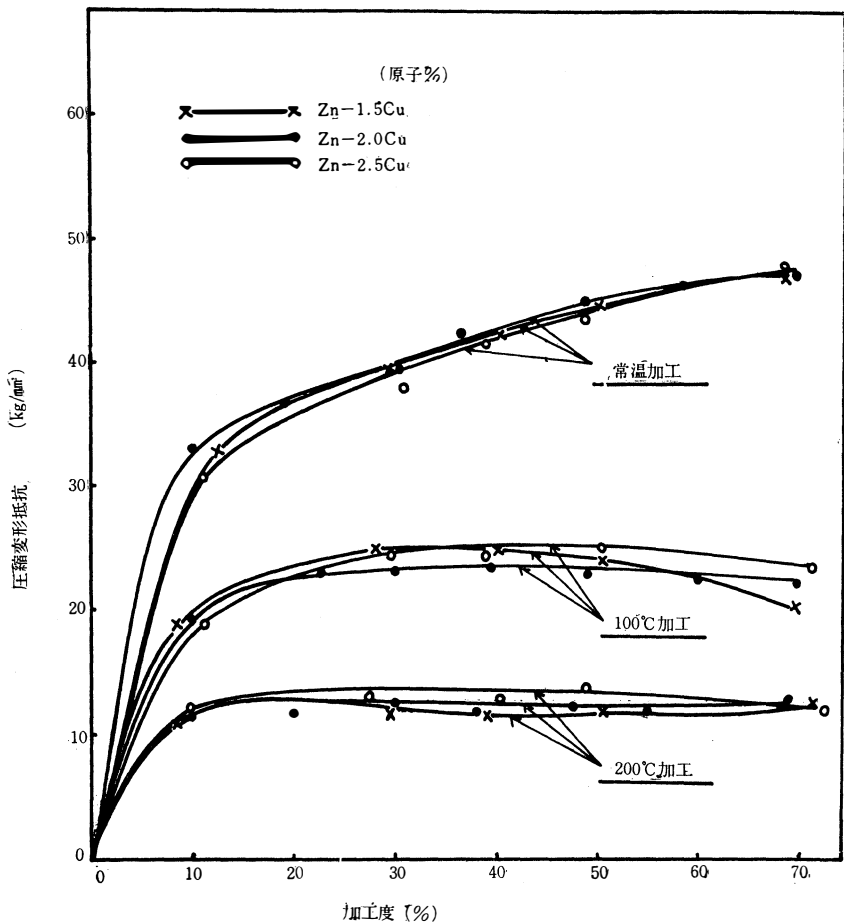
れなかった。しかし加工温度が100℃あるいは200℃であった場合には図示のごとく50%以上の加工で加工軟化の傾向を示した。とくに1.5% Cu含有合金を100℃で加工した場合に著しかった。

図—13にM合金の場合の各加工度、加工温度における圧縮変形抵抗の変化を示した。この場合もC合金の場合と同じく加工温度の影響が大きく、加工温度が上昇すると圧縮変形抵抗は低下する。常温加工の場合は加工度とともに変形抵抗は著しく増大する。100℃、200℃加工ではやや増加する程度で加工度による変化はそれほどみられない。しかしC合金の増加とは異なり加工軟化の傾向は認められなかった。Mg添加量の影響については常

温と100℃加工ではMg添加量が0.14原子%のものが最も高い値を示し、Mg添加量の多い0.34原子%のものは最低の値を示している。200℃加工ではこの関係が逆になったがM₂合金とM₃合金の相違はほとんど認められない。結局M₂合金の変形抵抗値は全体的にみて最高というべきであろう。

つぎにZn—2.0% Cu合金とZn—2.0% Cu—0.14% (原子%) Mg合金との圧縮変形抵抗の比較を図—14で示した。この図では150℃加工および250℃加工の場合の測定値をも示してある。

すなわちZn—2.0% Cu合金にMgを0.14原子% (0.05重量%) 程度の微量を添加すると、圧縮変形抵抗はかなり増加し、とくに常温加工において著しい。しかし加工温度の上昇とともにその増大の巾は狭くなり250℃加工ではほとんどその値は等しくなる。また前述のとおり常温加工では両合金ともに加工度とともに



図—12 Zn—1.5~2.5Cu合金の加工度および加工温度による変形抵抗の変化

にその変形抵抗は増大し加工硬化の傾向をもったが、C合金の場合の加工硬化率は比較的少ないことが明らかである。

4. 結果の考察

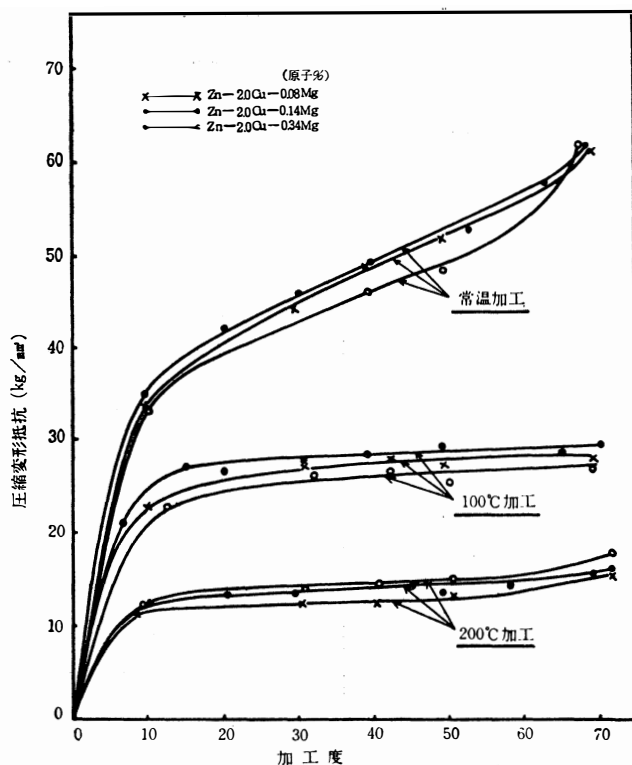
以上の本実験結果は前報の結果にもとずいて、ZnにCuおよびCuとMgを同時に添加した場合の機械的性質におよぼす影響を主として硬さの測定によって再確認したことになる。その原因を加工度と加工温度および組織の面より追究した。前報の結果でも述べたごとく、Zn—2.0% Cu合金に0.1~0.2原子%のMgを添加するとその強度は著しく強化され、さらに他のZn合金とは異なり加工度70%までは加工軟化を示さなかった。しかし本実験のZn—Cu—Mg合金も、さらに加工を加えれば加工軟化することも考えられるが、少なくとも70%程度までの加工度であればZn—2.0

%Cu合金の加工軟化は添加Mg元素の微量で阻止されることは明らかである。

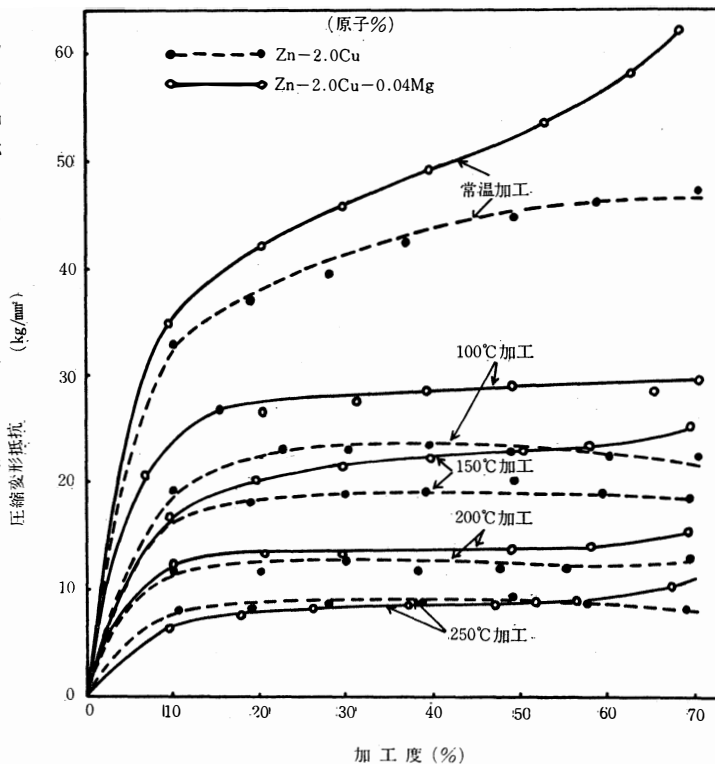
その他にZn—2.0% Cu合金に0.1～0.2原子%のMgを添加した場合その常温加工試料で室温放置による時効硬化現象が認められた。もっともこの時効硬化はより高温で加工したものとかあるいは加工の後ただちに焼なました試料では認められていない。

以上のようにZn—2.0% Cu合金に微量のMg元素を添加することによって①二元合金の強度を著しく高める。②二元合金の加工軟化現象を阻止する。③室温において時効硬化性を示すようになる。いずれもZn—2.0% Cu本合金の実用性にきわめて良好な性質を付与する。

この理由を考えるために本実験ではまずその光学顕微鏡組織を観察したのであるが、その結果Mg添加のものには初晶ε相の他に薄黄色の金属化合物相の存在が認められた。そこでこれらの相のX線マイクロ分析をしたのが図—15の結果である。2ペンレコーダーによるので僅少のタイムラグはあるけれども、白色相はZnとCuのみより成り立ちMgはほとんど含有せずZn—Cu二元系のε相であることは明らかである。黄色相は立方晶系の $Mg_2 Zn_{11}$ 相であると考えられたが図でみるようにCuもある程度固溶することが明らかである。光学顕微鏡組織では初晶のほかに微細な均一析出相がみられたが、その存在は電子顕微鏡観察によってより明瞭となった。しかしその大きさが約 $0.1 \sim 0.2 \mu$ 程度でありMg含有合金では析出 $Mg_2 Zn_{11}$ 相と析出ε相との区別は電顕によっても不可能であった。しかしMg添加によってこの析出相の析出が抑制されることは確かめられた。なおこのような微細析出相によって前記のMg添加の効果が現れたと考えることは無理である。それはC₂合金とM合金の析出相の量には差があるが、その析出相の大きさはほとんど同一であったからで、これほど大きな強度差を生じる組織変化とは考えられないからである。結局



図—13 Zn—2.0Cu—0.08～0.34% Mg合金の加工度および加工温度による変形抵抗の変化



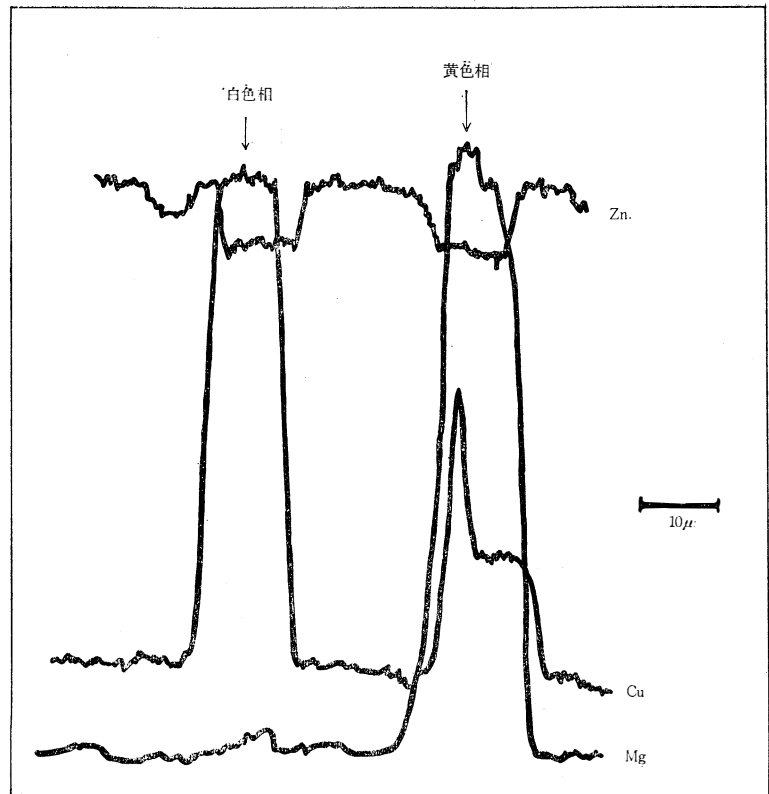
図—14 Zn—2.0Cu合金とZn—2.0Cu—0.14Mg合金の変形抵抗の比較

Zn—Cu—Mg 系合金の強度その他の特徴は基地 γ 相と、それに固溶したMg原子そのものとの相互作用に原因を求めざるを得ない。Zn—Cu—Ti合金の場合の高クリープ抵抗性は梶山等によれば析出粒子の粒子分散強化に原因を求めたが、Zn—Cu—Mg合金のきわめて高い強度はそれとは異なり、固溶体中における溶媒原子と溶質原子との相互作用に基づくものと考えるべきであろう。

5. 総括

加工用Zn合金の硬さにおよぼすCuとさらにMgを添加した場合の影響を圧縮加工度、加工温度および組織の観点より調べたが、その結果をまとめると次のようになる。

- (1) Mgを添加しないZn—Cu合金(C合金)の場合加工度40~50%でそのビッカース硬さは最高値となり、それ以上の加工度では加工軟化をする。Cu添加量2.0原子%で硬さは飽和し、2.5原子%添加しても硬度値はほとんど変わらない。温度依存性は、焼なまし温度および加工温度を上げると硬さは低下し、加工度にはほとんど関係なく380°C焼なまし硬さに近づく。
- (2) Zn—2.0%Cu合金に微量Mgを添加した場合
微量Mg添加で、そのビッカース硬さは著しく上昇し、その添加量は約0.1原子%のものが最適添加量であり、0.3原子%も添加するとむしろ硬さは低下する。いずれの添加量の合金も本実験の最高加工度70%までは加工度に比例して硬さは上昇し、加工軟化を示さない。しかし焼なまし温度、加工温度によってその硬度値は急落するので、90°C以上の加熱は不適当である。このことはいずれの加工度の試料にもあてはまる。すなわち温度依存性は比較的大き



図—15 XMAによる線分析結果

い。この合金でとくに注目すべきことは常温加工したものを室温放置した場合に時効硬化性を示すようになることである。それも加工度が大きいものほど硬化量は大きく転位と溶質原子との相互作用が考えられる。

(3) 光学顕微鏡組織

Mgを添加したM合金では包共晶反応によって生じたと思われる硬脆な化合物 Mg_2Zn_{11} 相が薄黄色でみられた。しかしこの相の存在が異常な強度増加をもたらしたとは考えられない。

(4) 電子顕微鏡組織

Mgを添加しないC合金も、添加したM合金にもその基地に微細に(0.1~0.2 μ)析出した相が認められ、C合金では ϵ 相であるが、M合金の場合には析出 ϵ 相とともに析出 Mg_2Zn_{11} 相もあるはずであるが電顕観察によってもその区別は不可能であった。しかしそれらの析出相はMgの微量添加で抑制される。

- (5) 以上の実験結果よりM合金の強化は固溶した溶質原子と基地原子の相互作用によると考えられた。